

English Translation of Abstract of Korean Patent Laid-Open No. 2003-39099

Abstract

The present invention relates to polyurea-based photosensitive polymer liquid crystal alignment with a triazine ring as main branch and liquid crystal alignment layer comprising the same. The polyurea-based photosensitive polymer of the present invention induces liquid crystal alignment by having a triazine derivative as the main branch of the polymer and has at least one photo reactivity position by introducing a photo reactivity group, e.g., a photoreactor such as cinnamate, coumarin, chalcone, maleimide, etc., which reinforces, improves and preserves the liquid crystal alignment. One of the photo reactivity positions may go through Fries rearrangement, and the other positions may go through photodimerization, photoisomerization or photocrosslinking, photodegradation in order to reinforce, correct and preserve the alignment that is generated.

(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
 G06F 7/004

(11) 공개번호 특2003-0039099
 (43) 공개일자 2003년 05월 17일

(21) 출원번호	10-2001-0070022
(22) 출원일자	2001년 11월 12일
(71) 출원인	엠지전선 주식회사 서울특별시 강남구 삼성동 159 신동천
(72) 발명자	경기도부천시원미구중3동증홍마을616-503 김진률 서울특별시광진구증곡4동59-12 박규순 충청북도청주시흥덕구복대동134-1119/6 김태민 경기도수원시장안구정자2동신안아파트242-605 김상우, 최용원, 이상용
(74) 대리인	

설사광구 : 있음

(54) 트리아진 고리를 주체로 하는 폴리유레아계 광광성 고분자액정 배향제와 이를 이용한 액정 배향막

요약

본 발명은 트리아진 고리를 주체로 하는 폴리유레아계 광광성 고분자 액정 배향제와 이를 이용한 액정 배향막에 관한 것이다. 본 발명의 폴리유레아계 광광성 고분자는, 트리아진 유도체를 고분자의 주체로 하여 액정의 배향을 유도하고 액정의 배향을 강화, 흡상, 보전하는 광활성 그룹, 예를 들어, 시나메이드계, 쿠마린계, 칼론계, 말리아미드계 등과 같은 광반응기를 축색로 도입하여 하나 이상의 광활성 자리를 갖도록 한 것으로, 광활성 자리 중의 하나는 액정의 배향을 유도하는 프리스 광자리옮김(Fries rearrangement)을 갖을 수 있고, 나머지 자리들에서는 생성된 배향의 강화, 수정 및 보전을 위한 광이량화(photodimerization), 광이성체화(photoisomerization) 또는 광교차결합화(photocrosslinking), 광분해(photodegradation) 할 수 있다.

도표도

도

설명

트리아진 고리, 폴리유레아, 광광성 고분자 액정 배향제, 액정 배향막, 액정표시소자, LCD

명세서

도면의 관찰과 설명

도 1은 증례의 액정 배향막의 배향공정을 나타낸 축면도이고,

도 2는 본 발명에 따른 액정 배향막의 배향공정을 개략적으로 나타낸 투시도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 트리아진 고리를 주체로 하는 폴리유레아계 광광성 고분자 액정 배향제와 이를 이용한 액정 배향막에 관한 것으로, 특히 고분자 주체에 액정 배향을 유도하고 액정의 배향을 강화, 흡상, 보전하는 광활성 그룹의 축색을 도입한 하나 이상의 광활성 자리를 갖는 광광성 고분자 액정 배향제 및 이를 이용한 액정 배향막에 관한 것이다.

광광성 고분자 액정 배향제는, 액정의 광학적 특성을 이용한 소자의 액정 배향제로 사용되는 것으로서 일

반적으로 기판위에 배향제를 도포하고 그 면에 자외광을 조사하여 표면에 미방성을 형성시킴으로써 액정을 배향시키는 룰꼴의 조합 및 그 구성물질들을 의미한다.

고분자 액정 배향제를 이용한 액정소자는 액정 표시장치(Liquid crystal display), 보상판(compensator) 및 광부품 등 여러 분야에 사용되고 있다. 따라서 본 발명에서는 주로 디스플레이 소자를 중심으로 설명하나 본 발명에 따른 액정 배향막이 디스플레이 소자에 국한되어 사용되는 것은 아니며, 본 발명의 액정 배향막은 앞서 설명한 액정소자의 여러 용용분야에 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

액정 표시장치가 적용되는 평판 디스플레이 소자는 가볍고 얕으며, 대면적화가 가능하기 때문에 기존의 브라운관을 점차 대체해 나가고 있다. 이러한 평판 디스플레이 가운데에서도 특히 액정 디스플레이(LCD: Liquid Crystal Display)는 휴대가 간편하고 전력소모가 적다는 장점을 가지고 있어 현재 평판 디스플레이 시장을 주도하고 있다. 또한, 이 액정 디스플레이는 계산기, 노트북 컴퓨터 등의 용도에서 벅걸이 텔레비전 및 하이데피니션 텔레비전 등으로 그 적용 범위를 확장해 가고 있다.

액정 소자가 화상을 구현하기 위해서는, 액정이 투명 도전 유리 사이에서 외부의 전기장에 의해 스위칭되도록 액정과 투명 도전 유리 사이의 계면에서 액정을 틀점 방향으로 배향시켜야 한다. 이와 같은 액정의 배향 정도는 액정 디스플레이 화질의 유수성을 결정하는 가장 중요한 요소가 된다.

증래, 액정을 배향시키는 방법으로는 3개의 대표적인 방법이 알려져 있다. 제 1 방법은 도 1에 나타나 있는 바와 같이, 기판에 폴리이미드 등의 고분자 화합물을 도포한 후, 이 표면을 나이론이나 폴리에스테르, 레이온 섬유를 석모한 천이 깃긴 러빙드립으로 문지름으로써 종합체의 표면에 아주 미세한 홈을 형성하는 러빙방법(rubbing method)이다. 제 2 방법은 기판에 산화규소(SiO)를 경사방향으로 증착하는 SiO 증착법(SiO deposition)이며, 제 3 방법은 기판에 감광성 고분자 액정 배향제를 도포한 후, 광을 수직 또는 경사 조사함으로써 도포된 감광성 고분자 물질이 광반응을 일으켜 표면에 미방성이 형성되도록 하는 광배향법이다.

제 1 방법에 의하면, 러빙드립으로 고분자 화합물의 표면을 문지를 때 미세한 먼지가 발생하거나 절전기에 의해 방전이 발생하게 되므로, 액정패널의 제조공정에 문제가 초래된다. 제 2 방법에 의하면, 기판에 대한 증착각이나 막두께의 규칙성을 유지하는 것이 곤란하고, 프로세스도 대규모로 복잡해져 문제점이 있다. 또한 제 3 방법에서는, 미방성이 형성된 감광성 고분자 액정 배향제와 액정간의 물리적 결합력이 약하고 열에 의해서 배향이 해지는 문제점 등이 있어, 이 방법은 실제 적용되지는 못하고 있다.

증래 방법 중에서 제 3 방법에 의한 액정 배향은, 광조사에 의한 감광성 고분자의 광반응을 유도하여 도포면에 미방성을 형성시켜 액정을 배향시키는 방법으로 개발된 것으로, 이와 같은 배향방법은 배향표면에 대한 비접촉식 처리방법으로서 먼지, 절전기 또는 다른 오염 입자들이 생성되지 않아 전 공정에 있어서 청정미 유지된다는 특징을 갖는다. 광배향방법의 가능성은 아조벤젠(azobenzene) 화합물을 사용하여 밝혀졌고 (K. Ichimura et al., Langmuir, 4, 1214, 1988), 그후 폴리알레이미드(H.J. Choi et al., US Patent 6218501), 폴리울레핀(R.H.Herr et al., US Patent 6201087) 등 여러 종류의 고분자 화합물들이 광배향 재료로서 개발되었다.

그러나, 광배향방법의 실용화를 위해서는 광화학적 안정성, 열적 안정성 및 전기 광학적 성질의 개선과 함께 많은 자외선 양의 요구 등과 같은 문제점을 해결하여야 하며, 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 새로운 광배향 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 기존의 액정 배향 방법인 접촉식의 러빙방법이나 산화규소 증착방법의 문제점을 해결하고, 액정을 다이렉트(multi domain)으로 배향시킬 수 있는, 광조사를 통한 비접촉식 액정 배향방법에 관한 것으로, 본 발명의 목적은 액정에 대한 우수한 배향 특성, 양호한 열적 안정성 및 광 안정성, 향상된 전기 광학적 성질을 나타내는 새로운 광배향 재료를 제공하는 것이다.

즉, 본 발명에서는 트리아진 유도체를 고분자의 주쇄로 하여, 고분자 주쇄에 액정(Liquid crystal)의 배향을 유도하고 액정의 배향을 강화, 흐름, 보전하는, 광활성 그룹의 축성을 도입함으로써 하나 이상의 광활성 자리(photoactive group)를 갖는 감광성 고분자 액정 배향제를 제공한다. 상기 광활성 자리 중의 하나는 액정의 배향을 유도하는 프리스 광자리옮김(Fries rearrangement)을 겪을 수 있고, 나머지 자리를에서는 생성된 배향의 강화, 수정 및 보전을 위한 광이량화(photodimerization), 광이성체화(photoisomerization) 또는 광교차결합화(photorcrosslinking), 광분해(photodegradation)할 수 있다.

또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 감광성 고분자 액정 배향제를 이용한 액정 배향막을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기에 설명될 것이다. 본 발명의 실시에 의해 더 잘 알게 될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 충부된 특허청구범위에 나타낸 수단 및 조합에 의해 실현될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명의 바탕적인 실시예를 상세히 설명한다.

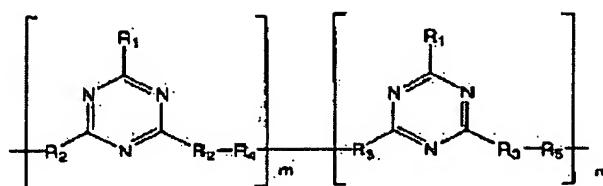
이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 하며, 이를 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석하여서는 아니된다.

또한, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성을 본 발명의 가장 바탕적인 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 발명의 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등률과 변형예를 수 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

본 발명에서 제공하는 감광성 고분자 액정 배향제는 하나 이상의 광활성 자리 (photoactive group)를 갖

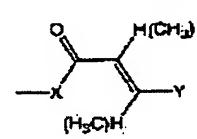
는 고분자를 포함하며, 이 고분자의 일반적인 구조는 하기 화학식 1과 같다.

화학식 1

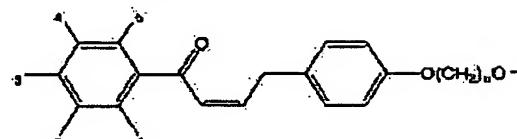


($m+n=1$, $0 \leq m \leq 1$ 그리고 $0 \leq n \leq 1$)

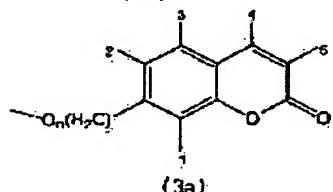
상기 화학식 1에서 R_i 은 하기 식(1a) 내지 식(4a)중 하나이다.



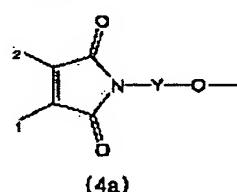
(1a)



(2a)

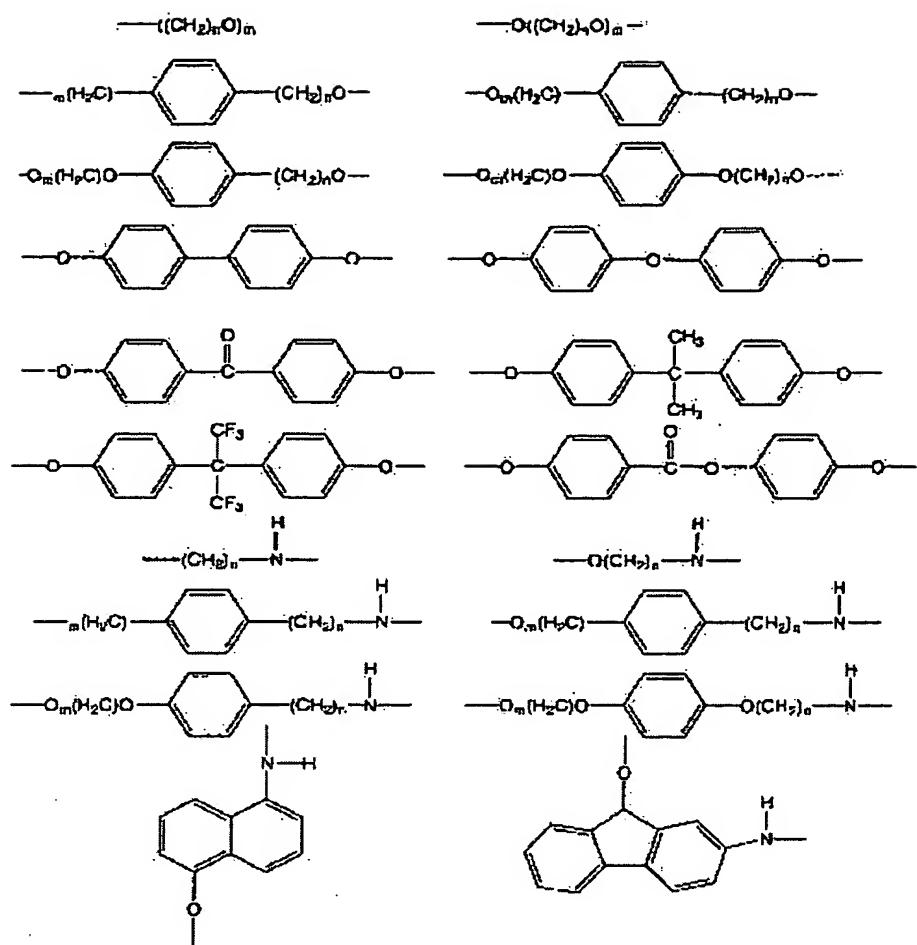


(3a)



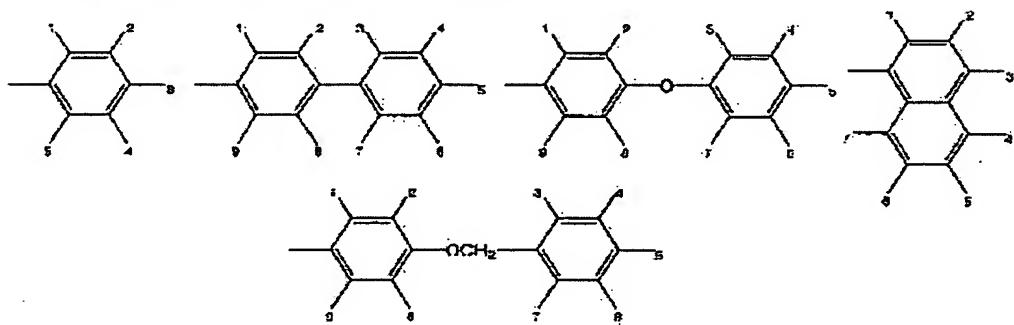
(4a)

또한, 상기 식 (1a)에서 X는 아래의 화학식 중에서 선택된다.

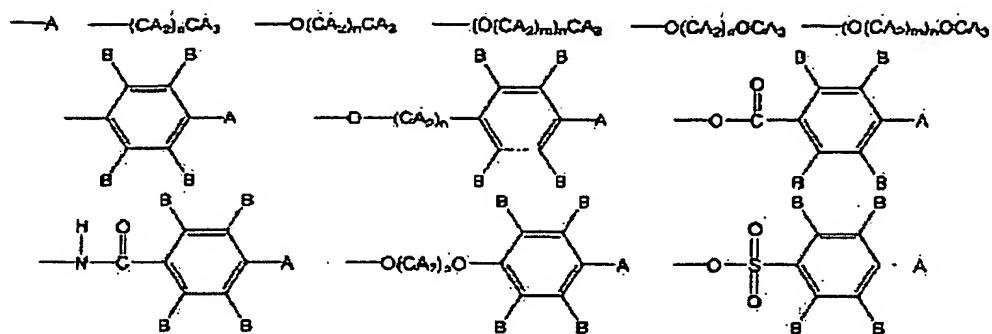


(여기서 빠른 n은 각각 0~100이다)

상기 그림 (1a)에서 y 는 다음의 화학작용에서 선택되고,

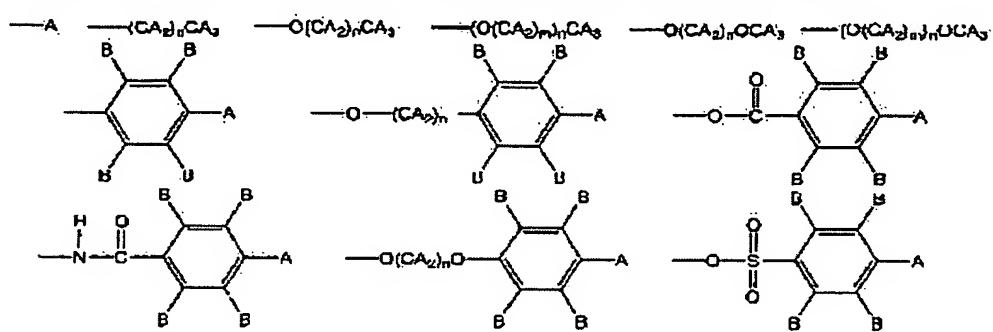


상기 1,2,3,4,5,6,7,8,9는 각각 다음의 화학식중에서 선택된다.



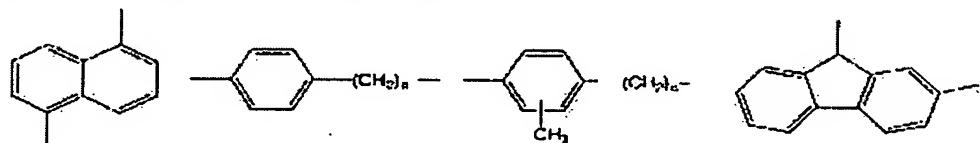
(여기서 m과 n은 각각 0~100이며, A와 B는 각각 H, F, Cl, CN, CF₃ 또는 CH₃이다)

상기 식(2a)와 (3a)에서 n은 0~100이며, 1,2,3,4,5는 각각 다음의 화학식에서 선택된다.



(여기서 m과 n은 각각 0~100이며; A와 B는 각각 H, F, Cl, CN, CF₃ 또는 CH₃이다)

또한, 상기 식(4a)에서 Y는 다음의 화학식에서 선택된다.



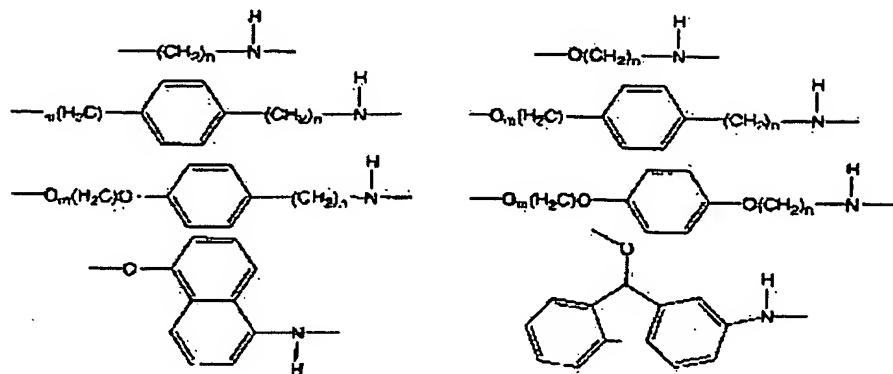
(여기서 n은 0~100이다).

상기 식(4a)에서 1과 2는 각각 다음에서 선택된 하니이고,



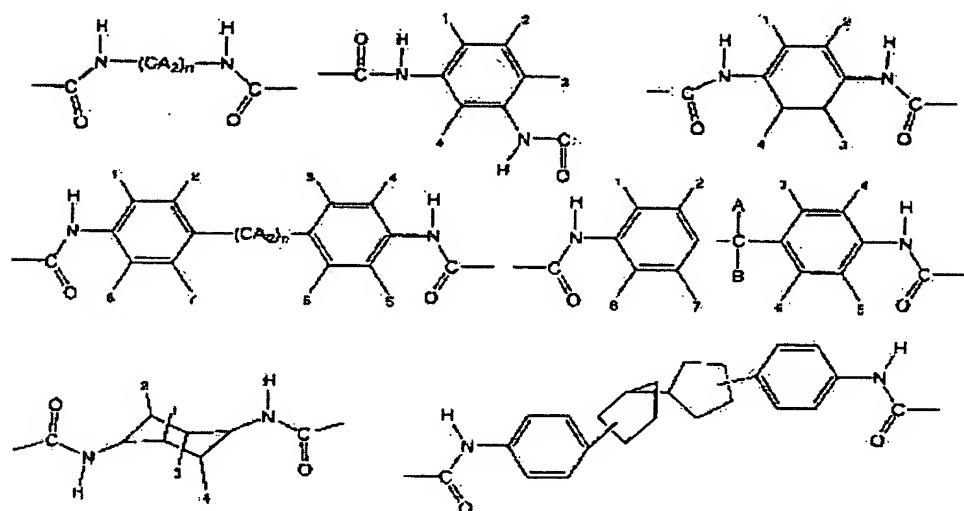
(여기서 A는 H, F, CH₃, CF₃ 또는 CN이다)

상기 화학식 1에서 R_1 과 R_2 는 각각 다음에서 선택된 하나이다.



(여기서 빠른 n 은 각각 0~100이다)

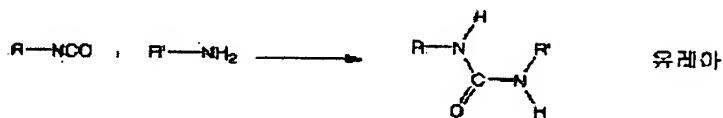
그리고, 상기 화학식 1에서 R_3 과 R_4 는 각각 다음에서 선택된 하나이다.



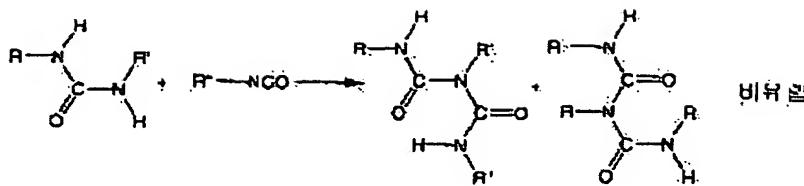
(여기서 1,2,3,4,5,6,7,8은 각각 H, F, Cl, CN, CF₃, -(CH₂)_nCH₃, -(OCH₂)_nOH이고, A와 B는 각각 H, F, Cl, CN, CF₃, -(CH₂)_nCH₃, -(OCH₂)_nCH₃이며, n은 0~100이다)

상기 화학식 1은 본 발명의 폴리유레아계 강화성 고분자의 일반적인 구조를 나타낸 것으로서, 이는 미소시아네이트와 미민의 반응으로 유레아 결합이 형성되는 것이다. 그 반응은 하기 반응식 1과 같다. 여기서 미소시아네이트는 다시 유레아결합과 반응하여 비유렛 결합을 형성할 수 있는데, 그 반응을 하기 반응식 2에 나타내었다. 따라서, 화학식 1로 표시되는 본 발명의 고분자는 유레아결합과 비유렛결합을 함께 가질 수 있다. 물론, 일반적인 구조를 보여주는 화학식 1에서는 유레아 결합만을 표시하고 있으나, 본 발명이 비유렛 결합을 갖는 폴리유레아계 고분자를 배제하는 것은 아니다.

반응식 1



화학식 2



또한, 상기 화학식 1의 감광성 고분자에 포함된 벤젠고리는 표시된 파라-(para-) 구조 외에 오르토-(ortho-) 또는 메타-(meta-) 구조를 갖거나, 또는 오르토-, 메타-, 파라의 혼합구조를 가질 수 있다.

상술한 화학식 1로 표시되는 본 발명의 폴리유레아계 감광성 고분자는, 하나 이상의 감광성 자리(photoreactive group)를 갖게 되는데, 특히 이러한 광활성 자리 중의 하나는 광분해(photodegradation)를起こ할 수 있으며, 또 다른 하나는 프리스 광자리움김(Fries rearrangement)을起こ할 수 있고, 그리고 나머지 자리들은 생성된 배향의 강화, 수정 및 보전을 위한 광이량화(photodimerization), 광이성체화(photoisomerization) 또는 광교차결합화(photocrosslinking) 할 수 있다.

화학식 1로 표시되는 본 발명의 감광성 고분자를 포함하는 액정 배향제는, 기판상에 도포된 후, 자외선을 조사하여 감광성 고분자 배향막을 제조하는데 사용될 수 있다. 특히, 본 발명의 감광성 고분자 액정 배향제는 경사 조사하는 자외광의 경사각에 따라 배향되는 액정의 선경사각에 변화를 줄 수 있으며, 화학구조의 변화 또는 자외광의 조사각을 조작하여 선경사각을 0° 가 되도록 할 수 있다.

따라서, 본 발명의 감광성 고분자 액정 배향제를 이용하여 제조되는 액정 디스플레이(LCD)는 STN(Super Twisted Nematic), TN(Twisted Nematic), IPS(In Plane Switch), VA(Vertical Alignment), VATN(Vertically Aligned Twisted Nematic) 모드 등 여러 가지 모드에 적용이 가능하다.

또한, 본 발명의 액정 배향막에 의해 액정 배향성이 부여되는 액정 소자는, 상기한 액정표시장치(LCD) 미 외에도 보상판(compensator)이나 광부품 등 여러 용도 분야에서 사용될 수 있다.

본 발명의 액정 배향제는 우수한 폴리유레아계 고분자 특성과 우수한 액정 배향력으로 기존의 러빙공정에서 사용되는 폴리이미드계 고분자 액정 배향제와 비교하여 최소한 등등하거나 그 이상의 우수한 특성을 갖는 고화질과 고품위의 디스플레이를 구현할 수 있다.

이하에서는, 본 발명의 폴리유레아계 감광성 고분자 액정 배향제를 사용하여 액정 배향막을 제조하는 방법을 상세히 설명한다.

제 1 단계

상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 감광성 고분자를 포함하는 액정 배향제를 유기용매에 1~20 중량%, 1~100cps의 정도로 용해시켜 기판상에 10~500nm의 두께로 도포하여 배향막을 형성한다.

상기 유기용매로는, 클로로벤젠(chlorobenzene), N-메틸피클리돈(NMP), N-에틸피클리돈(NEP), N,N-디메틸이미다졸리디논(DMI), N,N-디프로필이미다졸리디논(DPI), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸솔록시드(DMSO), 시클로펜타논, 시클로헥사논, 디클로로에탄, 부틸셀룰루솔브(butylcellulose), 감마부티로락톤(γ -butyrolactone) 및 테트라히드로푸란(THF) 등이 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

상기 유기용매에 용해된 액정 배향제를 ITO 유리기판 등의 기판상에 10~500nm 범위의 일정 두께로 도포하여 막을 형성시키는데, 이때 도포방법으로는 스팍코팅, 롤 코팅, 방법 등 가능한 증량 방법이 모두 사용될 수 있다.

제 2 단계

상기 단계에서 얻은 액정 배향제가 도포된 배향막의 표면에 자외선을 조사하여 감광성 고분자 액정 배향막을 제조한다. 이때 자외선은 편광자를 이용하여 선형 편광시킨 자외선이나 또는 편광자를 사용하지 않은 비편광된 자외선을 경사조사 또는 수직조사하여 액정 배향막을 제조한다.

이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예는 본 발명의 구체적인 실시 양태를 예시한 것으로, 본 발명의 보호범위를 제한하거나 한정하는 것으로 해석되어서는 아니된다.

실시예 1

신나메이트 감광성 편광기를 갖는 폴리유레아계 고분자 액정 배향제

(1) 트리아진 고리의 개별

4-(2-테트라히드로피라닐옥시)브로모벤젠 25.7g를 질소가 충전된 3구 플라스크에서 수분이 제거된 테트라히드로푸란 250ml로 용해시킨 후 마그네슘 3g과 24시간 동안 반응시켰다. 이 용액을 질소가 충전된 3구 플라스크에서, 시마누릭 흘로라이드 18.4g를 수분이 제거된 테트라히드로푸란 200ml에 용해시킨 용액에, 천천히 적하시키면서 -20°C에서 12시간 반응시켰다. 반응을 증류시킨 후에 반응용액을 살온에서 갈아하여 테트라히드로푸란을 제거한 후 에틸아세테이트에 용해시켰다. 이 용액을 염기성 수용액과 혼합하여 격렬하게 교반하면서 불순물을 추출한 후 수용액상을 분리 제거하고, 살온에서 간접하여 에틸아세테이트

를 제거하였다. 용매가 제거되고 남아 있는 고체상의 물질을 n -헥산에서 재결정하여 2-(4-(2-테트라히드로파리나일옥시)페닐)-4,6-디클로로-1,3,5-트리아진을 얻었다.

(2) 트리아진 고리에 히드록시 관능기의 도입

실시예 1의 (1)에서 얻은 물질 32.69g를 다시 등근바닥플라스크에 넣어 300mL의 테트라히드로푸란에 녹인 후 파리디늄파라클루엔설포네이트 0.39g를 추가로 넣어준 후 에탄올 50mL를 첨가하여 24시간 반응시켰다. 반응증결 후 감압증류하여 용매를 제거하고 남아 있는 고체물을 다시 메틸렌클로라이드에 녹인 후 분별깔대기에서 증류수와 혼합하여 물순물을 2회 추출하였다. 메틸렌클로라이드 용액에 칼슘클로라이드를 넣어 수분을 제거한 후 다시 감압증류하여 용매를 제거하였다. 이 고체상을 메틸렌클로라이드와 노말헥산의 혼합용매에서 재결정하여 2-(4-히드록시페닐)-4,6-디클로로-1,3,5-트리아진을 얻었다.

(3) 신나메이트 측쇄를 갖는 트리아진 고리의 합성

실시예 1의 (2)의 방법으로 얻은 트리아진 24.29g를 질소가 충진된 등근바닥플라스크에 넣고, 수분을 제거한 테트라히드로푸란 200mL에 넣어 용해시켰다. 이 용액에 트리에틸아민 15.29g를 첨가하고 온도를 -5°C로 낮춘 후, 신나모일을로라이드 259g에 수분을 제거한 테트라히드로푸란 100mL를 넣어 회색시킨 신나모일클로라이드 용액을 천천히 적하시키면서 격렬하게 12시간 교반 반응시켰다. 반응을 종료시킨 후 반응용액을 감압증류하여 테트라히드로푸란을 제거한 후 메틸렌클로라이드에 녹이고 실리카겔로 충진된 필터를 통과시킨 후 다시 감압증류하여 용매를 제거하였다. 마지막으로 메틸렌클로라이드와 노말헥산의 혼합용매에서 재결정을 한 후 감압여과하였다. 얻어진 고체상의 물질을 전공건조하여 신나메이트 측쇄를 갖는 트리아진을 얻었다.

(4) 두 개의 아민 관능기를 갖는 트리아진 단량체의 합성

실시예 1의 (3)의 방법으로 얻은 트리아진 37.29g를 등근바닥플라스크에 넣고 물로로포를 400mL에 녹였다. 4-아미노페놀 32.89g과 수산화나트륨 12g를, 브롬화세릴트리메틸암모늄 3g를 녹인 증류수 300mL에 녹여서 얻은 트리아진 용액과 섞어서 격렬하게 24시간 반응시켰다. 반응을 종결시킨 후 유기용액 상을 분리하여 분별깔대기에 옮겨 놓고 증류수로 3회 씻어 물순물을 추출한 후 칼슘클로라이드로 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 용액을 감압증류하여 유기용매인 물로로포를 제거한 후 메틸렌클로라이드와 노말헥산의 혼합용매에서 재결정하였다. 석출된 결정을 감압여과한 후 전공건조하여 트리아진 단량체를 얻었다.

(5) 시나메이트 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아계 감광성 고분자 액정 배향제의 중합

실시예 1의 (4)의 방법으로 얻은 트리아진 단량체 51.75g를 질소가 충진된 등근바닥플라스크에 넣고 수분이 제거된 테트라히드로푸란 400mL에 녹였다. 투루엔디이소시아네이트 17.42g를, 수분을 제거시킨 테트라히드로푸란 20mL에 녹인 후 트리아진 단량체 용액에 천천히 적하시키면서 24시간 반응시켰다. 반응증결 후 반응용액을 메탄올에 천천히 부어 점전률을 형성시켰으며, 이 점전률을 건조시킨 후 다시 디메틸설톡시드 100mL에 녹인 후 메탄올에 첨진시키는 과정을 2회 반복하였다. 얻어진 고체를 감압여과한 후 전공건조하여 신나메이트 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아계 감광성 액정 배향제를 제조하였다.

(6) 액정 디스플레이 셀의 제작

수득된 광배향제를 8 중량%의 농도로 NMP와 부틸셀로솔브의 혼합용매에 용해시킨 후 0.1mm의 미세공 크기를 갖는 여과막에 용액을 통과시켜 용해되지 않은 물순물을 입자를 제거하였다. 이 용액을 투명 전극이 도포된 유리기판 위에 300m² 정도의 두께로 프린팅하여 광배향제를 도포시켰고, 이 유리기판을 약 150°C에서 약 1시간 동안 건조시켜 용매를 제거하였다. 이 유리기판을 500°C 수은램프의 자외광에 대하여 20° 각도로 2초에서 10초간 1회의 광조사를 통한 시나메이트기의 광증합, 고분자 사슬의 광분해 등 복합적인 광반응을 유도하여 고분자 액정 배향막을 제조하였다. 광반응된 2개의 유리기판 위에 4~5μm의 크기를 갖는 스페이서를 뿌린 후, 예족시 점착제를 이용하여 2개의 유리기판 사이의 두께(cell gap)가 4~5μm가 되도록 부착시켰다. 이 셀을 130°C에서 1시간 동안 경화공정을 거치게 하여 예족시 점착제를 경화시킴으로써 두 개의 유리기판이 완전히 점착되게 하여 셀의 제조를 완성하였다. 완성된 셀에 액정을 주입하고 100~130°C에서 1시간 동안 열을 가한 후 온도를 다시 상온으로 떨어뜨리는 업처리 공정을 1회 진행하여 최종적으로 액정 디스플레이 셀을 얻었다.

실시예 2

칼콘 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아계 감광성 고분자 액정 배향제

(1) 칼콘 감광성 관능기의 합성

4-메톡시칼콘 10g과 시아나트륨 2.05g를 디메틸설톡시드 100mL에 용해시킨 후 24시간 동안 반응시켰다. 반응증결 후 반응용액을 물로로포를 혼합한 후 증류수와 교반시켜 물순물을 추출하였다. 수용액상을 제거한 후 상온에서 감압시켜 물로로포를 제거하였다. 남아 있는 고체상을 메탄올에서 재결정한 후 40°C에서 전공건조하여 광반응을 위한 측쇄 4-히드록시칼콘을 얻었다.

(2) 트리아진 고리에 칼콘 감광성 관능기의 도입

실시예 2의 (1)의 방법으로 합성된 4-히드록시칼콘 23.8g를 질소가 충진된 등근바닥플라스크에 넣고 수분을 제거한 테트라히드로푸란 240mL에 녹였다. 여기에 수소화나트륨(NaH) 2.4g를 넣고, 상온에서 6시간 반응시켰다. 이 용액을 시아누릭 클로라이드 18.49g를 등근바닥플라스크에 넣고 수분이 제거된 테트라히드로푸란 200mL에 녹인 용액에, -5°C에서 천천히 적하시키면서 격렬하게 교반하여 24시간 반응시켰다. 반응을 종결시킨 후 감압증류하여 테트라히드로푸란을 제거하였으며, 얻어진 고체를 다시 물로로포에 용해시켰다. 이 용액을 분별깔대기에서 증류수로 3회 씻어 물순물을 추출한 후 칼슘 클로라이드로 수분을 제거하였다. 이 용액을 다시 감압증류하여 물로로포를 제거한 후 메틸렌클로라이드와 노말헥산의 혼합용매로 재결정하였다. 얻어진 물질을 감압여과한 후 전공건조하여 칼콘 감광성 관능기를 갖는 트리아진

을 얻었다.

(3) 두 개의 아민 관능기를 갖는 트리아진 단량체의 합성

실시예 2의 (2)와 같은 방법으로 합성된 칼슘 감광성 관능기를 갖는 트리아진 38.6g을 등근바닥플라스크에 넣고 물로로포를 400㎖에 녹였다. 또한, 4-아미노페놀 32.8g과 수산화나트륨 12g을, 브롬화세틸트리에틸암모늄 3g을 녹인 종류수 300㎖에 녹여서 양의 트리아진 용액과 섞어서 격렬하게 24시간 반응시켰다. 반응을 종결시킨 후 유기용액 상을 분리하여 분별깔대기에 옮겨 놓고 종류수로 3회 씻어 불순물을 추출한 후 칼슘클로라이드로 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 용액을 감압증류하여 유기용매인 물로로포를 제거한 후 메틸렌클로라이드와 노말헥산의 혼합용매에서 재결정하였다. 석출된 결정을 감압여과한 후 진공건조하여 트리아진 단량체를 얻었다.

(4) 칼슘 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아 감광성 고분자 액정 배향제의 중합

실시예 2의 (3)의 방법으로 얻은 트리아진 단량체 53.15g을 질소가 충진된 등근바닥플라스크에 넣고 수분이 제거된 테트라히드로푸란 400㎖에 녹였다. 툴루엔디이소시아네이트 17.42g을 수분을 제거시킨 테트라히드로푸란 200㎖에 녹인 후 트리아진 단량체 용액에 천천히 적하시키면서 24시간 반응시켰다. 반응종결 후 반응용액을 메탄올에 천천히 부어 첨전물을 형성시켰으며, 이 첨전물을 건조시킨 후 다시 디메틸클록시드 100㎖에 녹이고 메탄올에 첨전시키는 과정을 2회 반복하였다. 얻어진 고체를 감압여과한 후 진공건조하여 칼슘 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아계 감광성 고분자 액정 배향제를 제조하였다.

(5) 액정 디스플레이셀의 제작

실시예 2의 (4)에서 얻은 폴리유레아 감광성 고분자 액정 배향제를 실시예 1의 (6)과 같은 방법으로 액정 디스플레이 셀을 제작하였다.

실시예 3

쿠마린 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아계 감광성 고분자 액정 배향제

(1) 쿠마린 감광성 관능기의 도입

7-히드록시쿠마린 16.2g과 수소화나트륨(NaH) 2.4g를 질소로 충진되어 있는 등근바닥플라스크에 넣고, 수분을 제거시킨 테트라히드로푸란 160㎖에 용해시킨 후, 격렬하게 교반하여 6시간 동안 반응시켰다. 미용액을, 실시예 1의 (2)와 같이 시마누리 클로라이드 18.49g을 등근바닥플라스크에 넣고 수분이 제거된 테트라히드로푸란 200㎖에 녹인 용액에, -5°C에서 천천히 적하시키면서 격렬하게 교반하여 24시간 반응시켰다. 반응을 종결시킨 후 감압증류하여 테트라히드로푸란을 제거하였으며, 얻어진 고체를 다시 물로로포에 용해시켰다. 미 용액을 분별깔대기에서 종류수로 3회 씻어 불순물을 추출한 후 칼슘 클로라이드로 수분을 제거하였다. 미 용액을 다시 감압증류하여 물로로포를 제거한 후 메틸렌클로라이드와 노말헥산의 혼합용매로 재결정하였다. 얻어진 물질을 감압여과한 후 진공건조하여 쿠마린 감광성 관능기를 갖는 트리아진을 얻었다.

(2) 두 개의 아민 관능기를 갖는 트리아진 단량체의 합성

실시예 3의 (1)과 같은 방법으로 합성된 쿠마린 감광성 관능기를 갖는 트리아진 31.1g을 등근바닥플라스크에 넣고 물로로포를 400㎖에 녹였다. 또한, 4-아미노페놀 32.8g과 수산화나트륨 12g을, 브롬화세틸트리에틸암모늄 3g을 녹인 종류수 300㎖에 녹여서 양의 트리아진용액과 섞어서 격렬하게 24시간 반응시켰다. 반응을 종결시킨 후 유기용액 상을 분리하여 분별깔대기에 옮겨 놓고 종류수로 3회 씻어 불순물을 추출한 후 칼슘클로라이드로 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 용액을 감압증류하여 유기용매인 물로로포를 제거한 후 메틸렌클로라이드와 노말헥산의 혼합용매에서 재결정하였다. 석출된 결정을 감압여과한 후 진공건조하여 트리아진 단량체를 얻었다.

(3) 쿠마린 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아 감광성 고분자 액정 배향제의 중합

실시예 3의 (2)의 방법으로 얻은 트리아진 단량체 45.54g을 질소가 충진된 등근바닥플라스크에 넣고 수분이 제거된 테트라히드로푸란 400㎖에 녹였다. 툴루엔디이소시아네이트 17.42g을 수분을 제거시킨 테트라히드로푸란 200㎖에 녹인 후, 트리아진 단량체 용액에 천천히 적하시키면서 24시간 반응시켰다. 반응종결 후 반응용액을 메탄올에 천천히 부어 첨전물을 형성시켰으며, 이 첨전물을 건조시킨 후 다시 디메틸클록시드 100㎖에 녹이고 메탄올에 첨전시키는 과정을 2회 반복하였다. 얻어진 고체를 감압여과한 후 진공건조하여 쿠마린 감광성 관능기를 갖는 폴리유레아계 감광성 액정 배향제를 제조하였다.

(4) 액정 디스플레이셀의 제작

실시예 3의 (3)에서 얻은 폴리유레아 감광성 고분자 액정 배향제를 실시예 1의 (6)과 같은 방법으로 액정 디스플레이 셀을 제작하였다.

시험예 : 액정 디스플레이 셀의 특성 측정

실시예 1 내지 3에서 제조된 액정 디스플레이 셀의 전기 광학 특성, 열안정성, 광안정성, 잔류 DC 및 VHR 특성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1, 2, 3, 4에 나타내었다.

시험예 1 : 열처리에 따른 선경사각의 변화

하기 표 1을 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 감광성 고분자 액정 배향제는 기존에 사용되는 폴리유레아계 고분자 특성을 갖고 있다. 따라서, 본 발명의 고분자 액정 배향제를 이용하여 광배향 액정 셀을 제조할 경우 단순한 공정으로 멀티도메인 액정배향을 얻을 수 있으며, 고온공정인 실베이킹 후에도

액정의 선경사각이 유지되는 등 현저하게 향상된 배향 특성으로 인하여 고화질과 광시야각이 요구되는 액정 디스플레이 장치에 적용될 수 있다.

[표 1]

구 분	설시예 1	설시예 2	설시예 3
공 정	광조사	광조사	광조사
농 도	8 중립%	8 중립%	8 중립%
선경사각	설운	0~5°	0~5°
	열처리 후	0~5°	0~5°
대비비	195	190	190

주) 1. 선경사각 측정은 crystal angle rotation 방법에 의해 측정하였음.

2. 열처리는 설비미킹 온도인 150°C에서 3분간 실시하였다.

시험예 2 : 열안정성

액정 셀의 열안정성은 다음과 같은 방법으로 평가하였다. 액정 셀의 초기 선경사각을 측정한 후 150°C에서 열노화를 시키면서 시간에 따른 선경사각의 변화를 설운에서 측정하였다. 배향의 열안정성이 불안정한 경우 선경사각이 시간에 따라 변화하였으며, 안정한 경우에는 거의 변화가 없었다. 하기 표 2에 설시 결과를 나타내었다. 하기 표 2를 통해서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 광배향제는 짧시간의 열노화 상태에서도 액정의 배향과 선경사각이 안정적으로 유지되는 우수한 열안정성을 갖고 있어 액정 디스플레이 장치에 적용하기 위한 기본 특성을 만족시킨다.

[표 2]

구 분	설시예 1	설시예 2	설시예 3
선경사각	~5°	~5°	~5°
열노화온도	150°C	150°C	150°C
열노화시간	48시간	48시간	48시간
선경사각 변화량	없음	없음	없음

시험예 3 : 광안정성

설시예 1, 2, 3의 액정 셀 제조 방법에 따라 광안정성 측정용 액정 셀을 제조하여 광안정성을 측정하였다. 광안정성 측정은 하나의 액정 셀의 배향면에 110분간 자외선과 가시광선 영역의 빛을 조사한 후 액정 셀의 조사면과 비조사면의 배향특성의 변화를 확인하였다. 그 결과를 아래의 표 3에 나타내었다. 일반적으로 광안정성이 없는 액정 셀은 조사된 빛에 의해 광조사면의 액정배향에 변화가 유도되어 액정의 배향특성이 변하게 되므로, 비조사면과 현격한 차이를 나타내거나 배향이 파괴되어 액정 배향이 불특정 방향으로 혼합되게 되므로 디스플레이 소자로 사용할 수 없게 된다.

[표 3]

구분	설시예 1	설시예 2	설시예 3
광조사량	0.5J/cm ²	변화없음	변화없음
	1J/cm ²	변화없음	변화없음
	2J/cm ²	변화없음	변화없음
광조사각	90°	변화없음	변화없음
	80°	변화없음	변화없음
	70°	변화없음	변화없음

시험예 4 : 잔류 DC 및 전압보유율(Voltage Holding ratio: VHR) 측정

잔류 DC는 액정셀의 양단에 직류전압을 -10 V~10 V 사이에서 변화시키면서 인가하여 이때 정전용량값을 측정하여 그 이런 값의 크기로부터 잔류 DC를 구하는 방법을 사용하였다. 실험에 사용되는 액정 셀은 4~6μF 두께를 갖는 TN구조의 시료들로, 앞에서 설명한 설시예 1 '내지 3의 제조방법'으로 준비하였다. 준비된 액정 셀의 두 전극을 LCD meter(Fluke 6306)에 연결하여 직류전원을 0 V에서 시작하여 10 V, 0 V, -10 V와 같이 변화시키면서 1 kHz에서 정전용량의 변화를 기록하였다. 전압에 따른 정전용량 변화의 이력(Hysteresis)을 구하여 이로부터 잔류 DC를 측정하였다. 전압보유율(Voltage Holding ratio: VHR)은 1 Volt, 60 Hz의 주기로 64 μs의 폭을 갖는 펄스를 기하여 처음에 가해진 전압이 한 주기 내에서 유지되는 비율을 측정하고 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 하기 표 4에 나타나 있는 것처럼 세 경우 모두 20°C에서 10~13㎱의 낮은 잔류 DC가 측정되었고, VHR은 98~99%로 높게 나타났다. 이는 본 발명의 광배향제가 액정 디스플레이 소자로 활용되기 위한 기본 특성을 만족시키는 것을 나타낸다.

표 4)

구분	설시예 1	설시예 2	설시예 3
R-OC	20°C	15 mA	19 mA
	60°C	38 mA	36 mA
VHR	20°C	99%	99%
	60°C	98%	96%

발명의 효과

본 발명은 트리아진 유도체를 고분자의 주체로 하여 시나메이트계, 쿠마린계, 칼코계, 밀레이미드계 등의 광반응기를 촉매로 도입한 광중합, 광분해형 폴리유레아계 감광성 고분자 액정 배향제를 제조하고, 이를 배향막으로 사용함으로써 폴리비닐시나메이트, 폴리밀레이미드와 폴리클레핀, 등과 같은 탄화수소계 고분자를 주체로 하는 기존의 광배향제가 갖고 있는 문제점인 낮은 열안정성, 액정과 배향막 사이의 약한 물리적 결합력에 의한 낮은 배향력과, 셀 제조공정 과정에서 광안정성에 영향을 받는 문제점 등을 극복할 수 있으며, 폴리유레아계 고분자가 갖는 특성인 높은 기계성질, 내열성 등의 특성과 광학적 투명성, 내화학성을 함께 갖게 되어 본 발명의 폴리유레아 감광성 고분자 액정 배향제를 이용하여 제조되는 액정 디스플레이 소자들은 고화질과 고종위의 디스플레이 화질을 구현할 수 있게 된다.

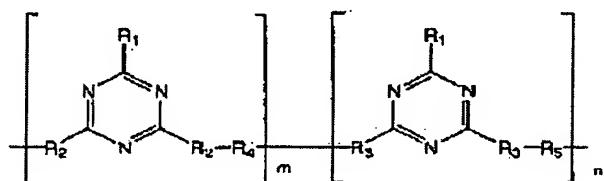
본 발명의 변형 또는 변경은 이 분야의 일반적인 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 수행될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

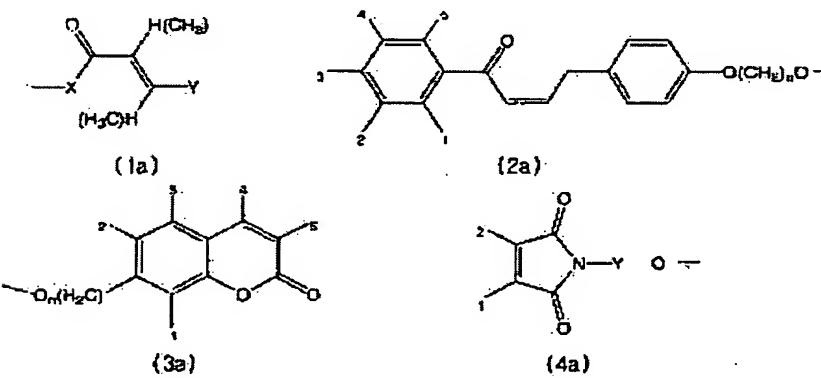
하기 화학식(1)로 표시되는, 트리아진 고리를 주체로 하는 폴리유레아계 감광성 고분자를 포함하는 액정 배향제.

화학식 (1)

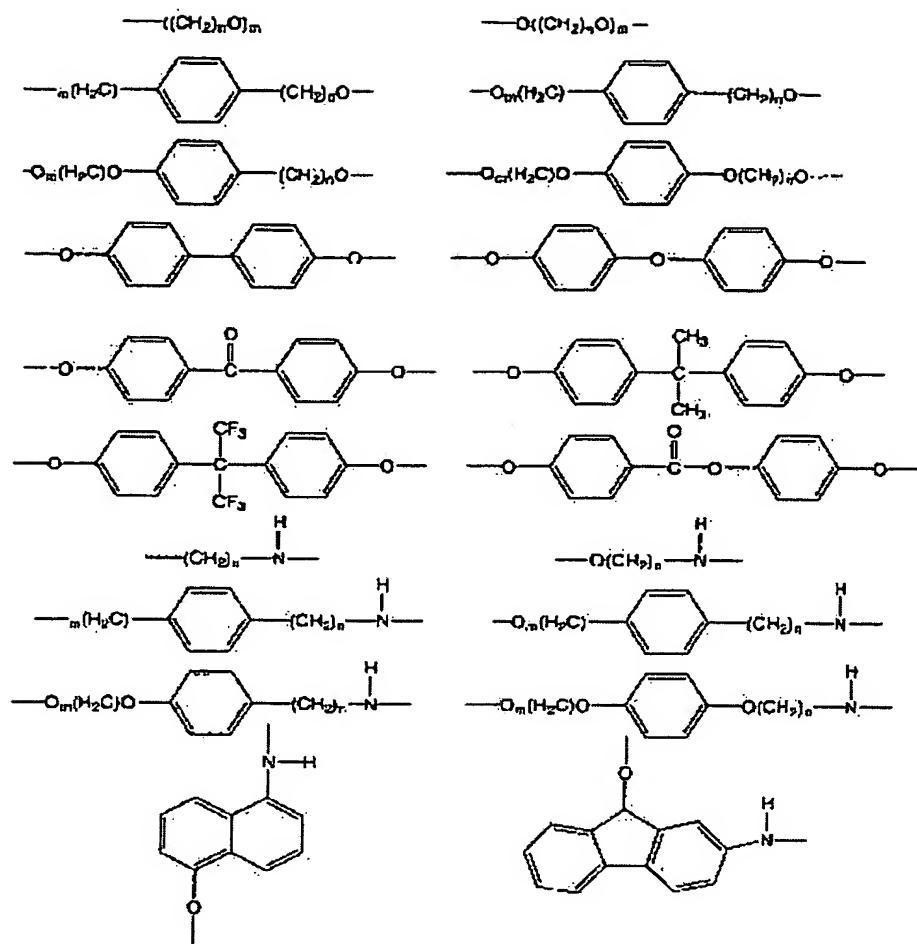


($m+n=1$, $0 \leq m \leq 1$ 그리고 $0 \leq n \leq 1$)

상기 화학식(1)에서 R_i 은 하기 식(1a) 내지 (4a) 중 하나이고,

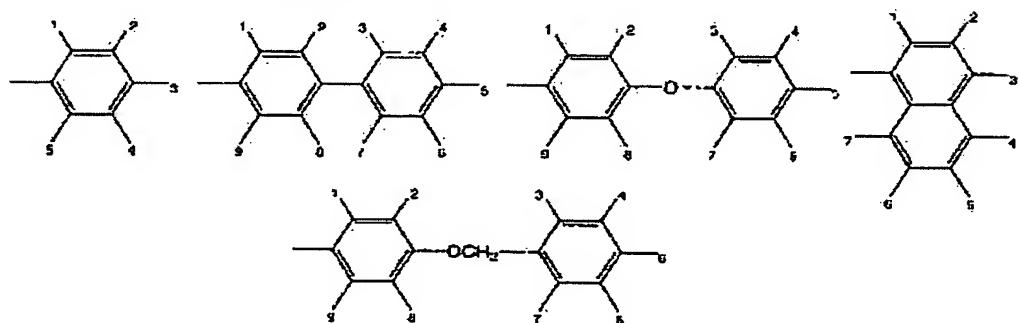


상기 식 (1a)에서 X는 다음에서 선택된 하나이고,

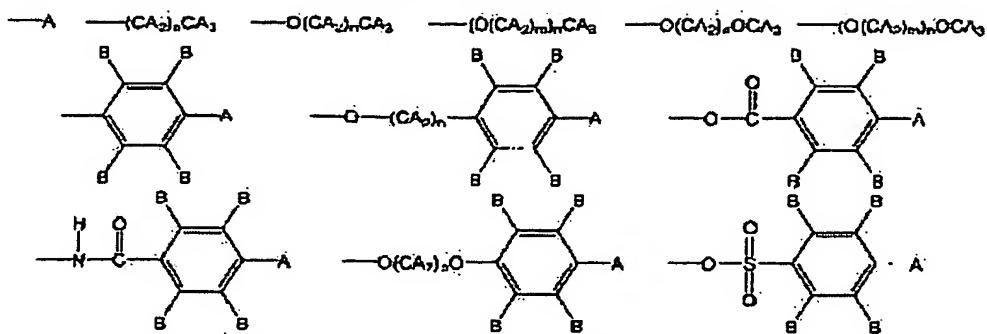


(여기서 끝 n은 각각 0~100이다)

상기 식(1a)에서 Y는 다음에서 선택된 하나이고,

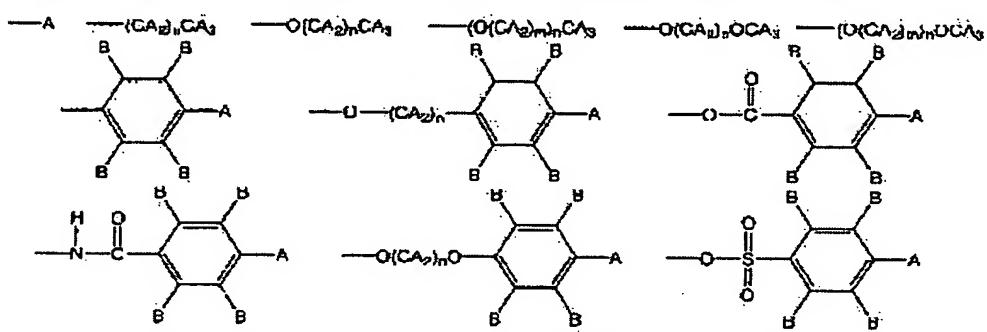


상기에서 1,2,3,4,5,6,7,8,9는 각각 다음에서 선택된 하나이고,



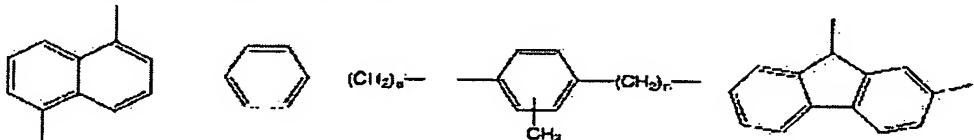
(여기서 m과 n은 각각 0~100이며, A와 B는 각각 H, F, Cl, CN, CF₃ 또는 CH₃이다)

상기 식(2a)와 (3a)에서 n은 0~100이며, 1,2,3,4,5는 각각 다음에서 선택된 하나이고,



(여기서 m과 n은 각각 0~100이며, A와 B는 각각 H, F, Cl, CN, CF₃ 또는 CH₃이다)

상기 식(4a)에서 4는 다음에서 선택된 하나이고,



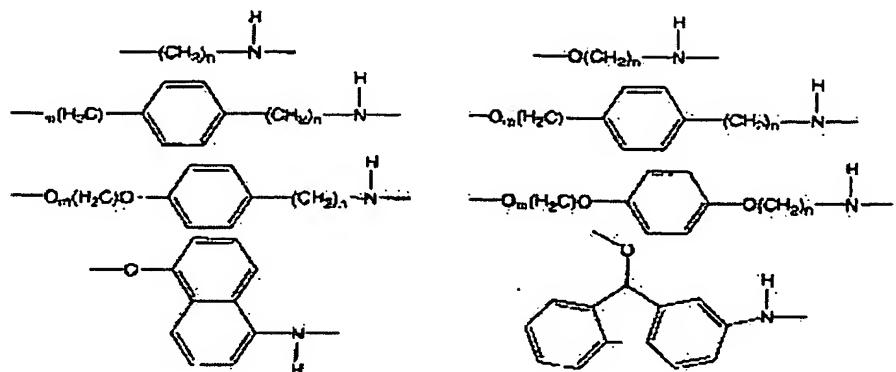
(여기서 n은 0~100이다)

상기 식(4a)에서 1과 2는 각각 다음에서 선택된 하나이고,



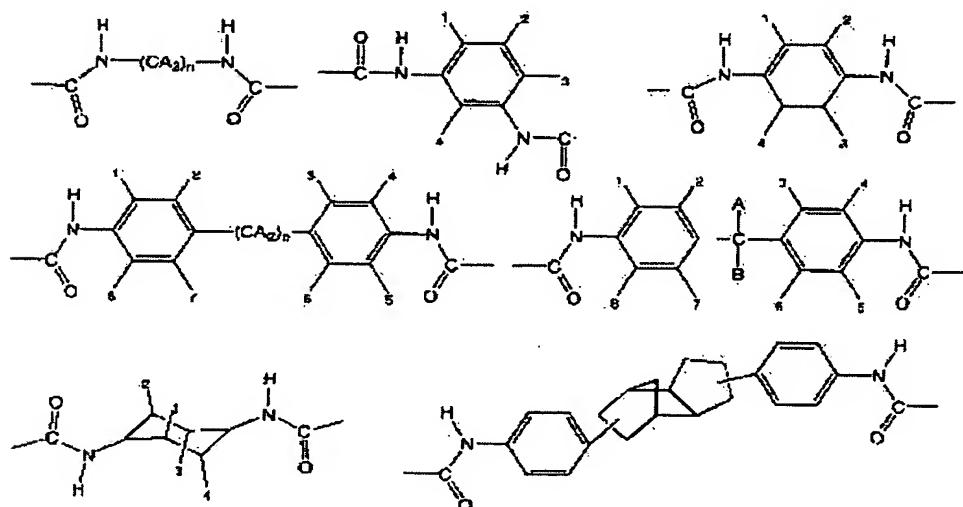
(여기서 A는 H, F, CH₃, CF₃ 또는 CN이다)

상기 화학식(1)에서 R_1 과 R_2 는 각각 다음에서 선택된 하나이고,



(여기서 빠른 n은 각각 0~100이다)

그리고, 상기 화학식(I)에서 R₁와 R₂는 각각 다음에서 선택된 하나이다.



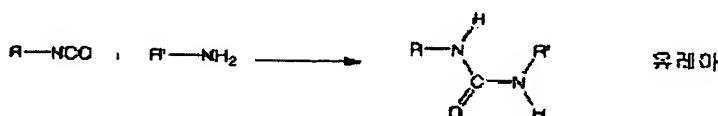
(여기서 1,2,3,4,5,6,7,8은 각각 H, F, Cl, CN, CF₃, (CH₃)₂CH, D(CH₃)₂CH이고, A와 B는 각각 H, F, Cl, CN, CF₃, (CH₃)₂CH, D(CH₃)₂CH이며, n은 0~100이다)

첨구학 2

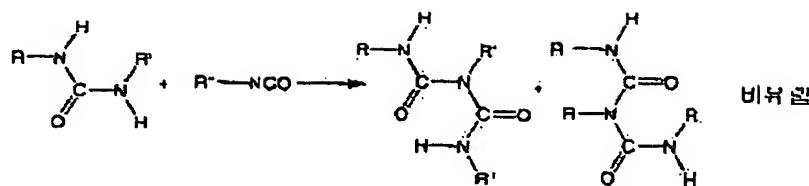
제 1 학기에 잊어서.

상기 감광성 고분자는, 이소시아네이트와 아민의 반응으로 하기 반응식(II)과 같이 유레이결합을 형성하고 이 유레이결합은 다시 이소시아네이트와 반응하여 하기 반응식(III)과 같이 비유렛결합을 형성한 것으로서, 유레이결합과 비유렛결합을 함께 가지고 있는 것을 특징으로 하는 액정 배합제.

반응식 (11)



반응식 (III)



청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식(I)의 감광성 고분자에 포함된 벤젠고리는 오르토-, 또는 메타-, 구조를 갖거나, 또는 오르토-, 메타-, 파라-의 혼합구조를 갖는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

청구항 4

청구항 1의 액정 배향제를 기판상에 도포하여 배향막을 형성한 후 자외선을 조사하여 제조한 감광성 고분자 액정 배향제.

청구항 5

청구항 4의 액정 배향막을 적용하여 액정에 배향성을 부여한 액정 소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 액정 소자는 액정표시장치(liquid crystal display), 보상판 (compensator), 광부품 중 하나에 사용되는 것을 특징으로 하는 액정 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 액정표시장치(LCD)는 STN(Super Twisted Nematic), TN(Twisted Nematic), IPS(In Plane Switch), VA(Vertical Alignment), VATN(Vertically Aligned Twisted Nematic) 중 하나의 구동모드를 갖는 것을 특징으로 하는 액정 소자.

청구항 8

청구항 1의 액정 배향제를 유기용매에 1~20% 중량%, 1~100cps의 정도로 용해시켜 기판상에 10~500nm의 두께로 도포하여 배향막을 형성하는 단계와;

편광자를 이용하여 선형 편광시킨 자외선 또는 편광자를 사용하지 않은 비편광된 자외선을 상기 배향막의 표면에 경사조사 또는 수직 조사하는 단계를 포함하는 감광성 고분자 액정 배향막의 제조방법.

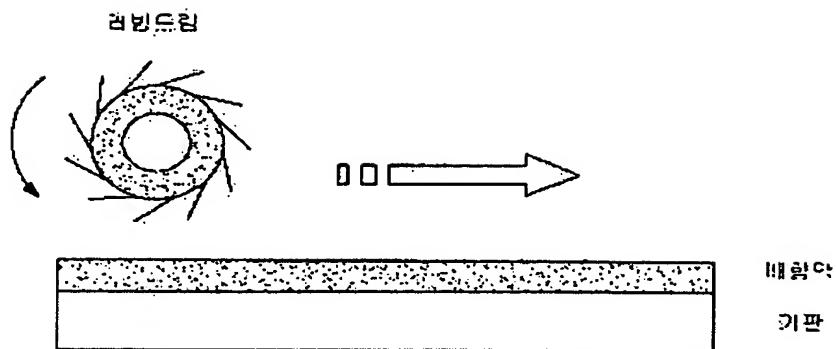
청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 유기용매는 틀로로벤젠(chlorobenzene), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈(NEP), N,N-디메틸이미다졸리디돈(DMI), N,N-디프로필이미다졸리디돈(DPI), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸슬록시드(DMSO), 시클로펜타논, 시클로헥사논, 디클로로에탄, 부틸셀룰루솔브(butylcellulose), 감마부티로락톤(γ -butyrolactone), 테트라하이드로푸란(THF) 및 이들을 조합한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

도면

도면1



도면2

